

**PRODUCTION OF ALPHA-OLEFIN OLIGOMER****Publication number:** JP7149676**Publication date:** 1995-06-13**Inventor:** KAWASHIMA RIICHIRO; NAKAMURA HIROFUMI**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP**Classification:**

**- international:** *B01J31/14; C07B61/00; C07C2/30; C07C11/107; C08F4/60; C08F4/69; C08F10/00; C10G50/00; C07B61/00; B01J31/12; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C08F4/00; C08F10/00; C10G50/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C11/107; B01J31/14; C07C2/30; C08F4/69; C08F10/00; C10G50/00*

**- European:****Application number:** JP19930329670 19931130**Priority number(s):** JP19930329670 19931130[Report a data error here](#)**Abstract of JP7149676**

**PURPOSE:**To obtain a process for producing an alpha-olefin oligomer such as 1- hexene in high yield and selectivity on an industrial scale at a low cost while preventing the deposition of by-product polymer especially in auxiliary apparatuses such as reactor and distillation column and pipings, etc.

**CONSTITUTION:**An alpha-olefin oligomer is produced by using a chromium-based catalyst consisting of at least a combination of a chromium compound, an amine or a metal amide and an alkylaluminum compound. The reaction is carried out in a solvent in the presence of an antistatic agent inert to the catalyst component in the reaction liquid.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-149676

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 11/107		9280-4H		
B 0 1 J 31/14	X	7508-4G		
C 0 7 C 2/30				
C 0 8 F 4/69	M F G			
10/00				

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-329670

(22) 出願日 平成5年(1993)11月30日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 川島 理一郎

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成  
株式会社水島工場内

(72) 発明者 中村 宏文

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成  
株式会社水島工場内

(74) 代理人 弁理士 岡田 数彦

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】高収率かつ高選択率で1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造することが出来、特に、反応器、蒸留塔など附帯設備および配管などに対する副生ポリマーの付着を防止した工業的有利な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法を提供する。

【構成】クロム系触媒を使用した $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、溶媒中で $\alpha$ -オレフィンの低重合を行うに際し、触媒成分に不活性な帯電防止剤を反応液中に存在させることを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 クロム系触媒を使用した  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、溶媒中で  $\alpha$ -オレフィンの低重合を行うに際し、触媒成分に不活性な帯電防止剤を反応液中に存在させることを特徴とする  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項 2】 クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で  $\alpha$ -オレフィンとクロム系触媒とを接触させる請求項 1 に記載の  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、 $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関するものであり、詳しくは、反応器、蒸留塔など附帯設備および配管などに対する副生ポリマーの付着を防止した  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から、エチレン等の  $\alpha$ -オレフィンの低重合方法として、特定のクロム化合物と特定の有機アルミニウム化合物の組み合わせから成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特公昭 43-18707 号公報には、一般式  $MX_n$  で表され、クロムを含む V I A 族の遷移金属化合物 (M) とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド (X) から成る触媒系により、エチレンから 1-ヘキセンを得る方法が記載されている。

【0003】 また、特開平 3-128904 号公報には、クロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物と金属アルキル又はハイス酸とを予め反応させて得られた触媒を使用して  $\alpha$ -オレフィンを三量化する方法が記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特公昭 43-18707 号公報に記載された方法では、1-ヘキセンと同時に副生するポリエチレンの量が多く、ポリエチレンの副生量を少なくした条件では、触媒活性が低下するという問題がある。また、特開平 3-128904 号公報に記載された方法では、ポリエチレン等の副生ポリマーは少ないが、触媒活性が十分でないという問題がある。また、工業的な実施においては、反応器、蒸留塔など附帯設備および配管などに対する副生ポリマーの付着を防止を図ることも重要である。

【0005】 本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、高収率かつ高選択率で 1-ヘキセン等の  $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造することが出来、特に、反応器、蒸留塔など附帯設備および配管などに対す

る副生ポリマーの付着を防止した工業的有利な  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のクロム系触媒と溶媒を使用し、触媒成分に不活性な帯電防止剤を反応液中に存在させることにより、上記の目的を容易に達成し得るとの知見を得た。

【0007】 本発明は、上記の知見を基に完成されたものであり、その要旨は、クロム系触媒を使用した  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、溶媒中で  $\alpha$ -オレフィンの低重合を行うに際し、触媒成分に不活性な帯電防止剤を反応液中に存在させることを特徴とする  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に存する。

【0008】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、高収率かつ高選択率で  $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造するため、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用する。そして、本発明の好ましい態様においては、後述の様に、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で  $\alpha$ -オレフィンとクロム系触媒とを接触させる。

【0009】 本発明で使用するクロム化合物は、一般式  $CrX_n$  で表される。但し、一般式中、X は、任意の有機基または無機の基もしくは陰性原子、n は 1~6 の整数を表し、そして、n が 2 以上の場合、X は同一または相互に異なってもよい。クロムの価数は 0 価ないし 6 価であり、上記の式中の n としては 2 以上が好ましい。

【0010】 有機基としては、炭素数が通常 1~30 の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、 $\beta$ -ジケトンナート基、 $\beta$ -ケトカルボキシル基、 $\beta$ -ケトエステル基およびアミド基などが例示れる。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基などが挙げられる。無機の基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲンなどが挙げられる。

【0011】 好ましいクロム化合物は、クロムのアルコキシ塩、カルボキシル塩、 $\beta$ -ジケトンナート塩、 $\beta$ -ケトエステルのアニオンとの塩、または、クロムハロゲン化物であり、具体的には、クロム(IV) tert-ブトキシド、クロム(III) アセチルアセトナート、クロム(III) トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III) ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III) (2,

2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート)、 $\text{Cr}(\text{PhCOCHCOPh})_3$ 。(但し、ここでPhはフェニル基を示す。)、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテネート、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}_3)_3$ 、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。

【0012】また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。

【0013】窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリドン等が挙げられる。

【0014】酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0015】リン含有化合物としては、ヘキサメチルフォスフォルアミド、ヘキサメチルフォスフォラストリアミド、トリエチルフォスファイト、トリブチルフォスフィンオキシド、トリエチルフォスフィン等が例示される。一方、硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルフォキシド、テトラメチレンスルホン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0016】従って、クロム化合物と電子供与体から成る錯体例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{dioxane}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{n-C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH})$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)$ 、 $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{PPh}_3$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]$ 等が挙げられる。

【0017】クロム化合物としては、炭化水素溶媒に可溶性化合物が好ましく、クロムのβ-ジケトナート塩、カルボン酸塩、β-ケトエステルのアニオンとの塩、β-ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体などが挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、カルベン錯体、シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体としては、具体的には、 $\text{Cr}(\text{CO})_5$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(=\text{CCH}_3(\text{OCH}_3))$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(=\text{CC}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3))$ 、 $\text{CpCrCl}_2$  (ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(\text{Cp}^*\text{CrClCH}_3)_2$  (ここでCp\*はペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(\text{CH}_3)_2\text{CrCl}$ 等が例示される。

【0018】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に担持して使用することも出来るが、担体に担持させずに、他の触媒成分と組み合わせて使用するのが好ましい。すなわち、本発明の好ましい態様に従い、後述する特定の接触態様でクロム系触媒を使用するならば、クロム化合物の担体への担持を行わなくとも高い触媒活性が得られる。そして、クロム化合物を担体に担持させずに使用する場合は、複雑な操作を伴う担体への担持を省略でき、しかも、担体の使用による総触媒使用量(担体と触媒成分の合計量)の増大と言う問題をも回避することが出来る。

【0019】本発明で使用するアミンは、1級または2級のアミンである。1級アミンとしては、アンモニア、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ビス(トリメチルシリル)アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。

【0020】本発明で使用する金属アミドは、1級または2級のアミンから誘導される金属アミドであり、具体的には、1級または2級のアミンとIA族、IIA族、IIIB族およびIVB族から選択される金属との反応により得られるアミドである。斯かる金属アミドとしては、具体的には、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムインドリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリド、カリウムピロリジド、アルミニウムジエチルピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミ

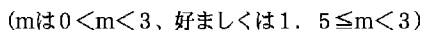
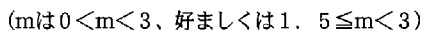
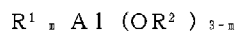
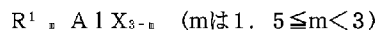
ニウムトリピロライド等が挙げられる。

【0021】本発明においては、2級のアミン、2級のアミンから誘導される金属アミド又はこれらの混合物が好適に使用される。特に、2級のアミンとしては、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、2級のアミンから誘導される金属アミドとしては、アルミニウムピロライド、エチルアルミニウムジピロライド、アル\*



【0023】式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、炭素数が通常 1~15、好ましくは 1~8 の炭化水素基であって互いに同一であっても異なってもよく、 $X$  はハロゲン原子を表し、 $m$  は  $0 < m \leq 3$ 、 $n$  は  $0 \leq n < 3$ 、 $p$  は  $0 \leq p < 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$  のそれぞれの数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$  である数を表す。

【0024】上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式(2)で示されるトリアルキル※



【0026】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド等が挙げられる。これらの中、ポリマーの副生が少ないと言う点でトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。

【0027】本発明においては、先ず、上記の各触媒成分から成る触媒系を使用して溶媒中で $\alpha$ -オレフィンの低重合を行い、次いで、反応液中の副生ポリマーを溶解させることなく分離除去して $\alpha$ -オレフィン低重合体を回収する。

【0028】クロム化合物の使用量は、溶媒 1 リットル当たり、通常  $0.1 \times 10^{-3} \sim 5 \text{ g}$ 、好ましくは  $1.0 \times 10^{-3} \sim 2 \text{ g}$  の範囲とされる。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム化合物 1 g 当たり、通常  $0.1 \text{ mmol}$  以上であるが、触媒活性および三量体の選択率の観点から、 $5 \text{ mmol}$  以上とするのがよい。そして、上限は、通常  $50 \text{ mmol}$  である。また、アミン又は金属アミドの使用量は、クロム化合物 1 g 当たり、通常  $0.001$  当量以上であり、好ましくは  $0.005 \sim 1.000$  当量、更に好ましくは  $0.01 \sim 1.00$  当量の範囲とされる。

【0029】本発明においては、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で $\alpha$ -オレフィンとクロム系触媒とを接触させることが好まし

\*ミニウムトリピロライド、ナトリウムピロライド、リチウムピロライド、カリウムピロライドが好適である。そして、ピロール誘導体の中、ピロール環に炭化水素基を有する誘導体が特に好ましい。

【0022】本発明において、アルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式(1)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

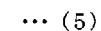
【化1】



※アルミニウム化合物、一般式(3)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(4)で示されるアルコキシアルミニウム化合物、一般式(5)で水素化アルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中の  $R^1$ 、 $X$  および  $R^2$  の意義は前記と同じである。

【0025】

【化2】



い。斯かる接触態様によれば、選択的に三量化反応を行わせ、原料エチレンから 1-ヘキセンを高収率で得ることが出来る。

【0030】上記の特定の接触態様は、具体的には、「アミン又は金属アミド」についてアミンを以て表した場合、(1)アミン及びアルキルアルミニウム化合物を含む溶液に $\alpha$ -オレフィン及びクロム化合物を導入する方法、(2)クロム化合物およびアミンを含む溶液に $\alpha$ -オレフィン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、(3)クロム化合物を含む溶液に $\alpha$ -オレフィン、アミン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、(4)アルキルアルミニウム化合物を含む溶液に $\alpha$ -オレフィン、クロム化合物およびアミンを導入する方法、(5)クロム化合物、アミン、アルキルアルミニウム化合物および $\alpha$ -オレフィンをそれぞれ同時かつ独立に反応器に導入する方法などによって行うことが出来る。そして、上記の各溶液は、通常、反応溶媒を使用して調製される。

【0031】なお、上記において、「クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様」とは、反応の開始時のみならず、その後の追加的な $\alpha$ -オレフィン及び触媒成分の反応器への供給においても斯かる態様が維持されることを意味する。

【0032】クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触する態様でクロム系触媒を使用した場合に $\alpha$ -オレフィンの低重合反応の活性が低くなる理由

は、未だ詳らかではないが、次の様に推定される。

【0033】すなわち、クロム化合物とアルキルアルミニウムを接触させた場合、クロム化合物に配位している配位子とアルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられる。そして、斯かる反応によって生成するアルキルクロム化合物は、通常の方法で生成するアルキルクロム化合物と異なり、それ自身不安定である。そのため、アルキルクロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応に不適当な脱メタル化が惹起され、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応の活性が低下する。

【0034】本発明において、原料 $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数が2~30の置換または非置換の $\alpha$ -オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。特に、原料 $\alpha$ -オレフィンとしてエチレンが好適であり、エチレンからその三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることが出来る。

【0035】本発明において、溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の直鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等の鎖状塩素化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。

【0036】特に、溶媒としては、炭素数が4~7の直鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することが出来、更に、脂環式炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られると言う利点がある。

【0037】反応温度としては、0~60℃の範囲が好ましい。一方、反応圧力は、常圧ないし250kg/cm<sup>2</sup>の範囲から選択し得るが、通常は、100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で十分である。そして、滞留時間は、通常1分から20時間、好ましくは0.5~6時間の範囲とされる。また、反応形式は、回分式、半回分式または連続式の何れであってもよく、反応時に水素を共存させるならば、触媒活性および三量体の選択率の向上が認められるので好ましい。

【0038】本発明においては、触媒成分に不活性な帯電防止剤を反応液中に存在させることが重要である。ここに、触媒成分に不活性な帯電防止剤とは、その存在によって前記のクロム系触媒の活性を失活させることがな

い帯電防止剤を意味する。本発明において、好適に使用し得る帯電防止剤としては、 $\alpha$ -オレフィンの重合分野において既に提案されている帯電防止剤を使用することが出来る。

【0039】例えば、特公昭50-38158号公報に記載の帯電防止剤、すなわち、少なくとも300の分子量を有する有機酸の多価金属塩、具体的には、アルキルサリチル酸の多価金属塩、脂肪族ジカルボン酸のスルホン化ジアルキルエステルの多価金属塩が挙げられる。そして、アルキルサリチル酸のアルキル基としては、炭素数14~18のアルキル基が使用され、多価金属としては、マグネシウム、銅、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、鉛、クロム、モリブデン、マンガン等が使用される。そして、上記の多価金属塩は単独または2種以上の混合物として使用され、更に、高分子電解質と混合して使用することも出来る。

【0040】高分子電解質としては、ステアリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート/ステアリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、エチレンイミン重合体、2-メチル-5-ビニルピリジン重合体、2-メチル-5-ビニルピリジン/メタクリル酸ラウリル及びメタクリル酸ステアリルとの混合物との共重合体、ラウリルメタクリレート/ステアリルメタクリレート/メチルメタクリレート/2-メチル-5-ビニルピリジン重合体などが挙げられるが、特に、2-メチル-5-ビニルピリジンとメタクリル酸ウルキルエステル（アルキル基炭素数16~18）との共重合体が好適である。

【0041】帯電防止剤として市販されているシェル社製「ASA-3」は、炭素数14~18のアルキル基を有するアルキルサリチル酸のクロム（3価）塩20重量%、スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルエステルのカルシウム塩10重量%、2-メチル-5-ビニルピリジンとメタクリル酸の炭素数17のアルキルエステルとの共重合体（高分子電解質）45重量%、m-キシレン25重量%を含有する組成物であり、好適に使用することが出来る。

【0042】上記以外の帯電防止剤としては、特公昭56-51164号公報に記載の帯電防止剤、すなわち、

(a) 二酸化イオウとオレフィン系化合物とのポリスルホンコポリマー、(b) エピクロルヒドリンと脂肪族1級モノアミン又はN-脂肪族ヒドロカルビルアルキレンジアミンとの反応生成物である重合体状ポリアミン及び(c) 油溶性スルホン酸を含有する組成物が挙げられる。そして、油溶性スルホン酸としては、アルカンスルホン酸、石油スルホン酸などが使用される。しかも、上記の組成物は、好適には、ベンゼン、トルエンキシレン、シクロヘキサン、燃料油、イソブタン及びそれらの混合物から選択される溶剤を含有する。

【0043】上記の各成分の割合は、ポリスルホンコポ

リマー5～25重量%、重合体状ポリアミン5～25重量%、油性スルホン酸5～30重量%、溶剤20～85重量%とされる。帯電防止剤として市販されているデュポン社製の「Stadis 450」は、ポリブテン硫酸化物14重量%、アミノエタノールエピクロヒドリン重合体3重量%、アルキルベンゼンスルホン酸13重量%、トルエン70重量%および微量の脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩とイソプロピルアルコールを含有する組成物であり、「Stadis 425」は、ポリアミノポリオール2～7重量%、ドデシルベンゼンスルホン酸2～8重量%、ケロシン60～70重量%、トルエン10～20重量%、ベンゼン0.017重量%未満、混合芳香族溶媒(C<sub>9-17</sub>)2～7重量%を含有する組成物であり、好適に使用することが出来る。

【0044】更にまた、特公昭63-66321号公報に記載の帯電防止剤、すなわち、(a)一般式R<sup>1</sup>COOMで表される高級脂肪酸石けん(Rは炭素数12～22の飽和または不飽和の炭化水素基、Mはアルカリ又はアルカリ土類金属を表す。以下、同じ)、(b)一般式R<sup>2</sup>OSO<sub>3</sub>Mで表される高級アルコール硫酸エステル塩、R(R)<sup>3</sup>CHOSO<sub>3</sub>Mで表される第2級高級アルコール硫酸エステル塩、(c)ヒマシ油、オリーブ油、落花生油、綿実油などと硫酸との反応物のアルカリ又はアルカリ土類金属塩、(d)多価アルコールと高級脂肪酸の部分エステルで残ったOH基を硫酸エステルとした化合物のアルカリ又はアルカリ土類金属塩、(e)一般式RCONH(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OSO<sub>3</sub>Mで表される高級脂肪酸アルキロールアミドの硫酸エステル塩(nは1～10の整数を表す。以下、同じ)、(f)一般式R(OC(H<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OSO<sub>3</sub>Mで表される化合物、(g)一般式RSO<sub>3</sub>Mで表される高級アルキルスルホン酸塩、(h)アルキルアリルスルホン酸塩、(i)一般式RCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>で表される化合物と一般式RNH(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub>Mで表される化合物との縮合物、(j)一般式RCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>で表される化合物と一般式HO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub>Mで表される化合物との縮合物、(k)ジアルキルスルホコハク酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩、(l)高級アルコールと燐酸の部分エステルのアルカリ又はアルカリ土類金属塩などが挙げられる。これらの中では、特に、ジアルキルスルホコハク酸のアルカリ金属塩が好適に使用される。

【0045】帯電防止剤は、原料α-オレフィン、触媒成分、溶媒などと共に反応器に導入され、または、予め、これら成分に混合して反応液中に導入される。また、反応を回分式で行う場合は、比較的早期に反応液中に添加して反応液中に導入することも出来る。帯電防止剤の濃度は、反応液1リットル当たり、通常0.003～30mg/l、好ましくは0.01～2mg/lとされる。

【0046】反応液中の副生ポリマーの分離除去は、公

知の固液分離装置を適宜使用し、副生ポリマーを溶融させることなく行われる。固液分離装置としては、濾過機または遠心分離機を使用するのが好ましい。そして、回収されたα-オレフィン低重合体は、必要に応じて精製される。精製には、通常、蒸留精製が採用され、目的とする成分を高純度で回収することが出来る。本発明においては、特に、エチレンから高純度の1-ヘキセンを工業的に製造することが出来る。

【0047】本発明においては、帯電防止剤の作用により、反応器、蒸留塔などの附帯設備および配管などに対する副生ポリマーの付着が防止される。その結果、副生ポリマーの付着による種々の問題、例えば、反応器、蒸留塔などの附帯設備における伝熱不足、配管における閉塞、付着した副生ポリマー中に取り込まれて局所的濃度の高められた触媒成分による発熱などの問題を回避することが出来る。

【0048】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例においては、次の帯電防止剤を使用した。

【0049】帯電防止剤A(シェル社製「ASA-3」):炭素数14～18のアルキル基を有するアルキルサリチル酸のクロム(3価)塩20重量%、スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルエステルのカルシウム塩10重量%、2-メチル-5-ビニルピリジンとメタクリル酸の炭素数17のアルキルエステルとの共重合体(高分子電解質)45重量%、m-キシレン25重量%を含有する組成物。

【0050】帯電防止剤B(デュポン社製「Stadis 450」):ポリブテン硫酸化物14重量%、アミノエタノールエピクロヒドリン重合体3重量%、アルキルベンゼンスルホン酸13重量%、トルエン70重量%および微量の脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩とイソプロピルアルコールを含有する組成物。

【0051】帯電防止剤C(デュポン社製「Stadis 425」):ポリアミノポリオール2～7重量%、ドデシルベンゼンスルホン酸2～8重量%、ケロシン60～70重量%、トルエン10～20重量%、ベンゼン0.017重量%未満、混合芳香族溶媒(C<sub>9-17</sub>)2～7重量%を含有する組成物。

【0052】実施例1

150℃の乾燥器で加熱乾燥した2.4リットルのオートクレーブを熱時に組み立てた後、真空窒素置換した。このオートクレーブには破裂板を備えた触媒フィード管を備えた攪拌機を取り付けておいた。n-ヘプタン(980ml)、ピロール(1.244mmol)のn-ヘプタン溶液、トリエチルアルミニウム(8.000mmol)のn-ヘプタン溶液をオートクレーブの胴側に仕込み、一方、触媒フィード管にn-ヘプタンにて溶液化し

たクロム(III) 2-エチルヘキサノエート (200 mg、0.420 mmol) を仕込んだ。また、予め上記のn-ヘプタンに反応液中の濃度が1 mg/lとなる量の帯電防止剤Aを溶解しておいた。n-ヘプタンの全体量は1リットルであった。

【0053】 先ず、オートクレーブを40℃に加熱し、次いで、40℃でエチレンを触媒フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレーブ胴側に導入されてエチレンの低重合が開始された。全圧が35 Kg/cm<sup>2</sup> となる迄エチレンを導入し、その後、全圧を35 Kg/cm<sup>2</sup> に、温度を40℃に維持した。1時間後、オートクレーブ中にエタノールを圧入して反応を停止した。

【0054】 オートクレーブの圧力を解除して脱ガスを行った後、濾過機によって反応液中の副生ポリマー（主としてポリエチレン）を分離除去してα-オレフィン低重合体を回収した。本実施例においては、オートクレーブの内壁面を観察した結果、副生ポリマーの付着は認め\*

\*られなかった。ガスクロマトグラフによるα-オレフィン低重合体の組成分析の結果などを表1に示した。

【0055】 実施例2～3及び比較例1～4

実施例1において、反応温度、溶媒、帯電防止剤の種類を表1～2に示す様に変更した以外は、実施例1と同様に重合および副生ポリマーの濾過操作を行った。α-オレフィン低重合体の組成分析の結果などを表1～2に示した。実施例2～3の場合、オートクレーブの内壁面への副生ポリマーへの付着は認められなかった。比較例1～4の場合は、副生ポリマーの付着が認められた。

【0056】 各表中、溶媒種類の「HP」はn-ヘプタン、「OCT」はn-オクタン、「OCTE」は1-オクテンを表し、触媒効率の単位は、g-α-オレフィン/1 g-クロム化合物、触媒活性の単位は、g-α-オレフィン/1 g-クロム・Hrである。

【0057】

【表1】

	実 施 例		
	1	2	3
帯電防止剤	A	B	C
溶媒種類 (量:L)	HP(1)	HP(1)	HP(1)
反応温度 (℃)	40	60	60
エチレン圧(Kg/cm <sup>2</sup> )	35	35	45
反応時間(Hr)	1.0	1.0	1.0
<生成物量(g)>	88.2	102.7	123.8
<組成分布(wt%)>			
C <sub>4</sub>	12.2	15.3	18.0
C <sub>6</sub> 全体	74.7	74.2	71.6
C <sub>6</sub> 中の1-hexen 含量(wt%)	96.2	95.7	96.0
C <sub>8</sub>	2.1	3.1	3.2
C <sub>10-20</sub>	20.0	6.8	6.7
C <sub>22-30</sub>	0.1	0	0
Wax	0	0	0
<PE>	0.7	0.6	0.4
<PEの付着>	無し	無し	無し
<触媒効率>	441	513	619
<触媒活性>	4239	4936	5952

【0058】

【表2】

	比 較 例			
	1	2	3	4
帯電防止剤	無	無	無	無
溶媒種類 (量:L)	HP(1)	HP(1)	OCT(1)	OCTE(1)
反応温度 (℃)	80	100	60	60
エチレン圧(Kg/cm <sup>2</sup> )	35	35	35	35
反応時間(Hr)	1.0	1.0	1.0	1.0
<生成物量(g)>	121.6	176.2	107.9	111.4

(8)

特開平 7-149676

13				14
<組成分布(wt%)>				
C <sub>4</sub>	22.2	16.0	13.7	13.7
C <sub>6</sub> 全体	59.7	51.1	75.7	46.9
C <sub>6</sub> 中の1-hexen 含量(wt%)	95.5	92.7	95.9	96.8
C <sub>8</sub>	8.1	12.1	2.9	9.2
C <sub>10-20</sub>	9.7	20.4	0	29.6
C <sub>22-30</sub>	0.1	0.3	0	0
Wax	0	0	0	0
<PE>	0.2	0.1	0.4	0.6
<PEの付着>	有り	有り	有り	有り
<触媒効率>	608	881	540	557
<触媒活性>	5847	8156	5189	5355

【0059】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、高収率かつ高選択率で1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィンの低重合物を製造することが出来、しかも、反応器、蒸留塔など

附帯設備および配管などに対する副生ポリマーの付着を防止した工業的有利な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法が提供される。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 0 G 50/00

6958-4H

// C 0 7 B 61/00

3 0 0